

Oxidação direta do metano a metanol sobre CuO-FAU: efeito da natureza do oxidante na estrutura das espécies ativas

Jussara V. Reis¹, Tássia C. P. Pereira¹, Carlos H. F. da Cunha¹, Yasmin O. Carvalho¹, Monize Picinini¹, Ernesto A. Urquiza Gonzalez¹, Alejandro L. Castilho, João Batista O. dos Santos¹, Patrícia Moreira Lima¹, José Maria Corrêa Bueno^{1*}

¹Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, Brasil

*E-mail: jmcb@ufscar.br

Resumo/Abstract

RESUMO - Nesse trabalho foi proposto um novo processo usando CO₂ como oxidante e empregando a zeólita CuO-Y na oxidação direta do metano em metanol. As espécies ativas, caracterizadas por UV-vis *in situ*, apresentam estruturas do tipo [Cu₃(μ-O)₃]²⁺ e [Cu-OH. HO-Cu]²⁺. O tipo de estrutura formada na ativação depende da atmosfera empregada CO₂ ou O₂. Ambas as espécies do tipo [Cu₃(μ-O)₃]²⁺ e [Cu-OH. HO-Cu]²⁺, após o uso, quando reativadas com CO₂ se reestruturam nas espécies do tipo [Cu₃(μ-O)₃]²⁺. As espécies [Cu₃(μ-O)₃]²⁺ reestruturadas em CO₂ apresentam alto rendimento para metanol (cerca de 180 μmol metanol/g.cat a 1 atm e 400 °C). Assim, o O₂ pode ser substituído por CO₂ na oxidação direta de metano a metanol usando o catalisador CuO-Y.

Palavras-chave: oxidação metano a metanol, processo isotérmico, oxidante CO₂, catalisador CuO-FAU

ABSTRACT - In this work, a new process was proposed using CO₂ as an oxidant and employing the CuO-Y zeolite in the direct oxidation of methane to methanol. The active species, characterized by *in situ* UV-vis, present structures of the type [Cu₃(μ-O)₃]²⁺ and [Cu-OH. HO-Cu]²⁺. The type of structure formed during activation depends on the atmosphere used (CO₂ or O₂). Both species of the type [Cu₃(μ-O)₃]²⁺ and [Cu-OH. HO-Cu]²⁺, after use, when reactivated with CO₂, restructure into species of the type [Cu₃(μ-O)₃]²⁺. The species [Cu₃(μ-O)₃]²⁺ restructured in CO₂ present a high yield for methanol (approximately 180 μmol methanol/g.cat at 1 atm and 400 °C). Thus, O₂ can be replaced by CO₂ in the direct oxidation of methane to methanol using CuO-Y catalyst.

Keywords: methane oxidation to methanol, isothermal process, oxidant CO₂, catalyst CuO-FAU

Introdução

A reação de oxidação direta do metano em metanol é realizada com catalisadores de óxido de cobre suportados em zeólitas, pois estes conferem alta seletividade nessa reação (1). O processo, geralmente, é realizado em 3 etapas: (I) As espécies ativas são capazes de oxidar a molécula de metano em metanol em torno de 200 °C; (II) O metanol formado é adsorvido na zeólita e dessorvido com vapor de água; e (III), finalmente, o material é reativado com O₂ em torno 500 °C (2).

Embora seja possível a obtenção direta do metanol a partir do metano, o processo ainda não saiu da escala laboratorial. Um estudo recente demonstrou que um rendimento (Y) na ordem de 312 μmol de MeOH/gcat e o tempo de cada ciclo (τ_c) menor que 10 min são necessários para se aproximar da viabilidade econômica do processo de oxidação do metano em metanol (3).

Contudo, um avanço do desenvolvimento do processo foi relatado utilizando a zeólita Cu-FAU em processo isotérmico (360 °C) com rendimento de 360 μmol

MeOH/gcat, quando operado em alta pressão de metano (4). O processo isotérmico permite uma diminuição significativa no tempo de cada ciclo e ultrapassa o valor do rendimento sugerido, embora ainda não alcance o parâmetro τ_c.

Embora a Cu-FAU tenha apresentado um excelente rendimento em metanol (4), a estrutura das espécies ativa ainda não está bem conhecida. Assim, esse trabalho teve como objetivo identificar as espécies ativas na reação de oxidação do metano a metanol com uso do CO₂ e O₂ como oxidantes e verificar a possível substituição do O₂ pelo CO₂, o que proporcionaria maior segurança no processo.

Experimental

Preparação dos precursores CuO-Y

A zeólita utilizada neste trabalho foi a zeólita Y de estrutura Faujasita (FAU) obtida comercialmente na forma sódica (NaY) através da empresa *Linde Molecular Sieve*. Essa zeólita foi obtida com uma razão Si/Al global igual a 2,6 denominada assim de NaY. A zeólita NaY foi trocada com uma solução de nitrato de cobre (*Sigma-Aldrich*, 99 %)

com concentração de 0,01 mol. L⁻¹. A troca iônica foi realizada com 4 gramas da zeólita adicionada em 400 mL desta solução sob agitação por 24 horas em temperatura ambiente. Após a troca iônica, os materiais foram filtrados, lavados com água deionizada e secos em estufa por 12 horas em 110 °C. A granulometria dos materiais foi ajustada (35 a 100 Tyler) e em seguida, estes foram calcinados em fluxo de ar seco por 4 horas a 550 °C. A amostra resultante desse tratamento térmico foi denominada de CuO-Y.

Caracterização da zeólita Na-Y e dos precursores CuO-Y

A composição elementar da amostra obtida após a troca com cátions cobre foi determinada por um Espectrômetro Ótico de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES) da marca *Spectro*, modelo *Arcos*. Para realização da análise, os materiais foram diluídos em uma mistura de HF e solução de ácido bórico 4%, na proporção 1:13 (50 mL). O tubo de digestão foi imediatamente fechado e levado ao banho ultrassônico por 5 min, depois aquecidos a 80°C por 30 min em bloco digestor e resfriados.

A técnica de Difração de Raios X (DRX) foi utilizada para analisar a estrutura da zeólita comercial (Na-Y) e do material após a troca iônica com cobre denominado CuO-Y. A análise foi realizada em equipamento *Rigaku Miniflex 600 instrument*, usando a utilizando radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54$ Å), variação do ângulo 2 θ de 5 a 50° e a uma taxa de varredura de 0,02° min⁻¹.

Para avaliar a coordenação do alumínio na estrutura da zeólita foi realizada a análise de Ressonância Magnética Nuclear de ²⁷Al (RMN MAS de ²⁷Al). Os espectros foram obtidos na faixa entre 3 e 70 ppm. O espectrômetro utilizado foi o *Bruker Avance III 400*. O rotor de zircônia (80 μ L) foi preenchido com a amostra e, em seguida, submetido ao campo magnético e girado no ângulo mágico de 54,74°. O pulso utilizado foi $\pi/20$. O método HPDEC (*“high power-decoupled”*) foi usado e as amostras foram giradas a 10 kHz. Uma solução de Al(NO₃)₃ foi usada como referência para ²⁷Al.

Análise in situ de Refletância Difusa na Região do Ultravioleta e visível (DRS UV-vis)

A análise *in situ* de Refletância Difusa na Região do Ultravioleta e visível (DRS Uv-Vis) foi realizada para avaliar as espécies consumidas durante a reação na zeólita Cu-FAU. O equipamento utilizado é o da *Thermo Scientific*, modelo *Evolution 300* equipado com uma célula de Harrick e uma câmara de reação. As varreduras foram coletadas em uma faixa de comprimento de onda de 190-1100 nm, com taxa de 600 nm.min⁻¹. Varreduras de fundo foram feitas usando sulfato de bário (BaSO₄). Cerca de 100 mg do precursor CuO-Y foi ativado previamente na linha de reação em oxigênio ou dióxido de carbono a 400 °C por 60 minutos (10°C.min⁻¹). Para o entendimento das transformações estruturais do CuOY em diferentes atmosferas, procedimentos distintos foram realizados nos

tratamentos com fluxo de 30 mL.min⁻¹ de CO₂, O₂ ou Argônio (Ar) e taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹:

Ciclo 1: A amostra de CuO-Y foi aquecida até 400 °C em fluxo oxidante (CO₂ ou O₂) por 60 minutos e em seguida o gás foi trocado por Ar por 30 minutos, os espectros UV-Vis foram coletados a cada 10 minutos durante todo tratamento. A subtração dos espectros obtidos em O₂ ou CO₂ e do espectro obtido na mesma temperatura no subsequente tratamento com Ar são denominados respectivamente de Ciclo 1 (O₂-Ar) ou Ciclo 1 (CO₂-Ar).

Ciclo 2: A amostra tratada com O₂ ou CO₂, após tratamento em Ar (conforme Ciclo 1) foi reoxidada novamente com O₂ ou CO₂. A subtração dos espectros obtidos no Ciclo 1 (O₂-Ar) ou no Ciclo 1 (CO₂-Ar) do espectro obtido na mesma temperatura na subsequente reoxidação em O₂ ou CO₂ são denominados respectivamente de Ciclo 2(Ar-O₂) ou Ciclo 2 (Ar-CO₂).

Ciclo 3: A amostra tratada conforme descrito no Ciclo 2 foi subsequentemente tratada em CH₄. A subtração dos espectros das amostras no Ciclo 2(Ar-O₂) ou no Ciclo 2 (Ar-CO₂) e do espectro da amostra tratada com CH₄ são denominados respectivamente de Ciclo 3 (O₂-CH₄) ou Ciclo 3 (CO₂-CH₄).

Ciclo 4: A amostra tratada conforme descrito no Ciclo 3 foi subsequentemente tratada com O₂ ou CO₂ e em seguida, tratada com CH₄. A subtração dos espectros das amostras de Ciclo 3 (O₂-CH₄) ou do Ciclo 3 (CO₂-CH₄), após o tratamento com O₂ ou CO₂, do espectro da amostra subsequente tratada com CH₄ são denominados respectivamente de Ciclo 4 (Z-(Cu₃(μ -O)₃-Z))-CH₄-CO₂-CH₄ ou Ciclo 4 (Z-(Cu₃(μ -O)₃-Z))-CH₄-O₂-CH₄.

Ciclo 5: A amostra tratada conforme Ciclo 4 denominada de Ciclo 4 (Z-(Cu₃(μ -O)₃-Z))-CH₄-CO₂-CH₄, foi subsequentemente tratada com O₂, e em seguida tratada com CH₄. A subtração do espectro dessa amostra após um novo tratamento com O₂ do espectro dessa amostra subsequente tratada com CH₄ é denominado de Ciclo 5 (Z-(Cu₃(μ -O)₃-Z))-CH₄-CO₂-CH₄-O₂-CH₄.

Teste de atividade

As avaliações do catalisador foram realizadas em um reator de leito fixo, mantendo-se a pressão de 1 bar, utilizando 250 mg de catalisador. O experimento passou por várias etapas importantes para avaliar o desempenho do catalisador sob condições específicas.

Inicialmente, a fase de ativação envolveu o aquecimento do catalisador até diferentes temperaturas (350 ou 450 °C), com uma vazão de gás de O₂ ou CO₂ a 120 mL.min⁻¹ por 60 minutos. Essa etapa preparou o catalisador para as reações subsequentes. O sistema foi então purgado com hélio (He) a 50 mL.min⁻¹ por 15 minutos na temperatura de reação. O gás metano foi então introduzido na mesma vazão e temperatura da fase de ativação por 30 minutos.

Finalmente, o catalisador foi resfriado à temperatura ambiente, removido do reator e agitado em 2 mL de água

por 15 horas para a dessorção do metanol. A amostra foi então centrifugada por 8 minutos a 10.000 rpm e o líquido foi microfiltrado com um filtro de seringa para purificação. A quantificação do metanol foi obtida pela criação de uma curva de calibração utilizando o método do padrão interno (n-butanol), analisada em um cromatógrafo a gás Agilent 7890a com coluna HP1-19091z-205. Esse processo simplificado garantiu uma avaliação precisa do desempenho do catalisador. Para ciclos de reação sequenciais, o metanol foi extraído em linha com vapor d'água à temperatura de reação ou com CO₂ a 400 °C. A extração com vapor d'água envolveu um fluxo de aproximadamente 25 mL.min⁻¹ durante 60 minutos, utilizando hélio como gás de arraste.

Resultados e Discussão

Caracterização da zeólita Cu-Y

A Tabela 1 apresenta os resultados de análise química por ICP-OES da zeólita CuO-Y obtida após a troca iônica da zeólita comercial (Na-Y) com a solução de cobre. Nas condições de troca iônica empregadas obteve-se o teor de cobre de 6,6 % em massa, com proporção Cu/Al de 0,3.

Tabela 1. Composição química da zeólita CuO-Y.

Amostra	%Cu	Cu/Al	Si/Al
CuO-Y	6,6	0,3	2,2

A Figura 1 apresenta o difratograma da zeólita CuO-Y. O difratograma confirma a estrutura Faujasita de acordo com os principais picos correspondentes aos dados fornecidos pela *Structure Commission of the International Zeolite Association (IZA- SC)*. Além disso, não há picos relativos a óxido de cobre indicando uma boa dispersão das partículas ou dimensões abaixo do limite de detecção do equipamento.

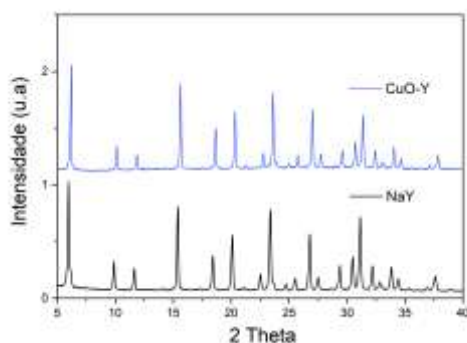


Figura 1. Difratograma da zeólita CuO-Y e o precursor NaY.

A Figura 2 apresenta os espectros de RMN MAS de ²⁷Al da amostra CuO-Y antes da reação e após o terceiro ciclo consecutivo de reação, em que O₂ ou CO₂ foram utilizados como oxidante (CuO-Y- O₂ e CuO-Y- CO₂). O sinal de intenso entre 50 a 65 ppm é referente ao alumínio de

coordenação tetraédrica (estrutural), enquanto um pico próximo a 0 ppm é relacionado à coordenação octaédrica, referente ao alumínio fora da rede (5,6). Portanto, verifica-se que não há alumínio fora da rede nas amostras da Figura 2, e a estrutura permanece estável após os procedimentos de troca iônica e os ciclos de reação. Mesmo após os ciclos de reação a estrutura permanece a mesma, com a razão entres os picos semelhantes, o que indica que não ocorreu desaluminização da zeólita durante a reação.

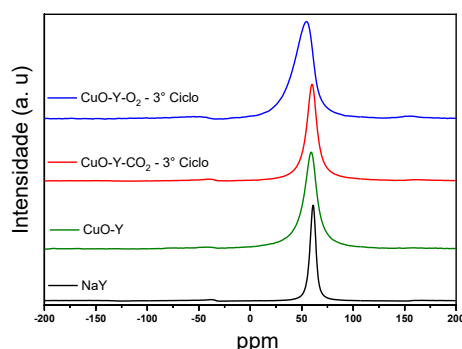


Figura 2. Resultados da análise de RMN MAS ²⁷Al para a zeólita Y antes (NaY) e após o procedimento de troca iônica (CuO-Y), e depois do 3 ° ciclo de reação em processo isotérmico a 400 °C utilizando CO₂ ou O₂ como oxidante denominadas como CuO-Y-CO₂ e CuO-Y-O₂, respectivamente.

Teste de atividade

A Tabela 2 apresenta os resultados de atividade do catalisador CuO-Y obtidos em regime não isotérmico (ativação a 450 °C e reação a 350 °C) e isotérmico (ativação e reação a 350 °C), usando O₂ ou CO₂ como oxidantes. Comparando-se os resultados de rendimento a metanol para as amostras ativadas em CO₂, verifica-se que os rendimentos são praticamente iguais quando ativados nas temperaturas de 350 ou 450 °C. Enquanto que os resultados obtidos com ativação em O₂ mostraram que o rendimento para metanol aumentou com a temperatura de ativação. Já comparando os resultados obtidos com os diferentes oxidantes em um mesmo regime pode-se observar que as amostras ativadas com CO₂ apresentaram maior rendimento para metanol. Os resultados de atividade demonstram que o oxigênio exige uma temperatura mais elevada para a ativação do sítio ativo e que o CO₂ permite um aumento de espécies ativas no catalisador (7).

Tabela 2. Resultados de atividade do catalisador CuO-Y a 350 °C.

Ativação (°C)	Oxidante	μmol MeOH/gcat	Mol MeOH/mol Cu
350	O ₂	40	0,04
350	CO ₂	120	0,12
450	O ₂	76	0,07
450	CO ₂	114	0,11

Análise in situ de Refletância Difusa na Região do Ultravioleta e visível (DRS UV-vis)

A análise de DRS UV-Vis *in situ* foi realizada para um melhor entendimento sobre a influência da atmosfera de ativação (CO_2 ou O_2) na estrutura das espécies ativas de Cu^{2+} formadas. Os espectros de DRS UV-Vis obtidos para a amostra CuO-Y submetida a diferentes tratamentos térmicos, como descrito na seção *Experimental*, estão apresentados na Figura 3 abaixo.

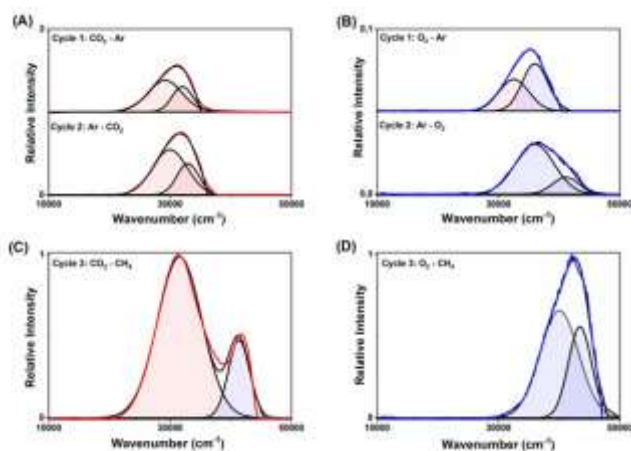


Figura 3. Espectros UV-Vis da amostra CuO-Y submetida a tratamentos em diferentes atmosferas na temperatura de 400 °C.

Para caracterização por UV-vis para a espécies ativas prováveis de serem formadas em CuO-Y em diferentes tratamentos térmicos (Figura 3), foi calculado os espectros pela *Teoria do Funcional da Densidade* (DFT). Os espectros, mostrados na Figura 4 foram calculados considerando a distribuição de Al nas posições 1-4, a qual permite a formação de clusters de CuO-Y no anel 12 membros (12-MR).

A Figura 4 mostra os espectros calculados para as espécies do tipo Z-CuOH.HOCu-Z, Z-Cu₃O₃-Z, e Z-Cu-O-Cu-Z (onde Z é a estrutura do anel 12 MR) na estrutura CuO-Y. O espectro simulado por DFT para a espécies com estrutura do tipo Z-(Cu₃(μ-O))₃-Z (Figura 4 b) apresenta três bandas sobrepostas na região entre 20.000 e 32.0000 cm^{-1} . Nessa região a amostra CuO-Y foi tratada em CO_2 até 400 °C, em seguida resfriada e aquecida a 400 °C em Ar. A subtração dos espectros nas atmosferas de CO_2 -Ar, resultando no espectro A-ciclo 1 (CO_2 -Ar na Figura 3), o qual apresenta uma banda com máximo a 30.000 cm^{-1} , coincidindo com a posição das bandas sobrepostas calculadas para a espécies do tipo Z-(Cu₃(μ-O))₃-Z (Figura 4b). Em um estudo anterior usando DRS *in situ* foi observado uma banda em 30000-32000 cm^{-1} para Cu-MOR, como sendo atribuída a espécies do tipo Z-(Cu₃(μ-O))₃-Z (3). Com base nesses resultados, sugere-se que a espécie com

estrutura do tipo Z-(Cu₃(μ-O))₃-Z é formada no tratamento da amostra 7CuO-Y com CO_2 , a qual forma espécies de Cu^{+} durante o aquecimento a 400 °C em Ar. A subtração dos espectros em CO_2 -Ar resulta no espectro característico da espécie tipo Z-(Cu₃(μ-O))₃-Z mostrado na Figura 3 A-ciclo 1 (CO_2 -Ar). É interessante observar que após o tratamento em Ar, quando a atmosfera é trocada para CO_2 , a subtração dos espectros Ar- CO_2 apresentado na Figura 3 A-ciclo 2 (Ar- CO_2) é idêntico ao espectro da Figura 3 A-ciclo 1 (CO_2 -Ar) com inversão no sinal de absorção. Esses resultados indicam que a espécie Z-(Cu₃(μ-O))₃-Z que foi teoricamente auto reduzida em Ar é restabelecida pela reoxidação da espécie Cu^{+} pelo CO_2 . Comportamento similar foi observado previamente para CuO-MAZ (4).

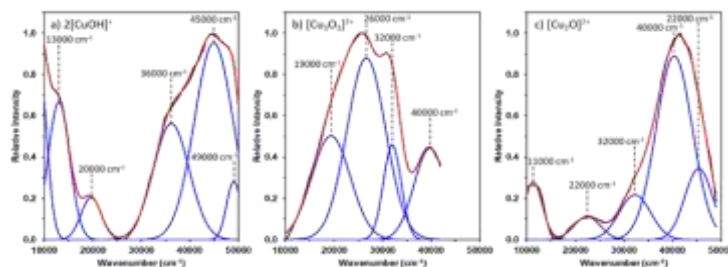


Figura 4. Espectros UV-Vis calculados para a zeólita Y, obtidos por DFT, para espécies de Cu no anel de 12 membros (12-MR) a) espécies $2[\text{CuOH}]^{2+}$; b) espécies $[\text{Cu}_3\text{O}_3]^{2+}$ e c) espécies $[\text{Cu}_2\text{O}]^{2+}$.

Para a amostra CuO-Y tratada em O_2 até 400 °C, seguido do resfriamento e aquecimento em 400 °C em Ar, a subtração dos espectros nas atmosferas O_2 -Ar a 400 °C resulta no espectro da Figura 3 B-ciclo 1 (O_2 -Ar). Esse espectro apresenta bandas na região de 30.000 a 35.000 cm^{-1} , a partir dos cálculos de DFT, sugere-se que são espécie do tipo Z-CuOH. Essas espécies possivelmente isoladas sofrem reação de desidroxilação/desidratação para formação de espécies do tipo CuOx, as quais são auto reduzidas em Ar. Contudo essas espécies geram espectro de baixa intensidade, sugerindo que apenas uma pequena fração de Cu^{2+} da amostra sofrem essa transformação a partir de espécies de Z-CuOH isoladas. Contudo a estrutura do CuOx formada não pode ser elucidada. Interessante que, após o tratamento em Ar, a amostra foi resfriada, a atmosfera foi trocada para O_2 e submetido ao novo aquecimento até 400 °C, a subtração dos espectros Ar- O_2 ambos a 400 °C, resulta no espectro com banda centrada em 42000 cm^{-1} e com ombro em torno de 36000 cm^{-1} na Figura 3 B-ciclo 2 (Ar- O_2). A posição dessas bandas coincide respectivamente com as bandas características das espécies Z-CuOH e Z-CuOH...HOCu-Z. Assim, para que ocorra a formação de espécies hidroxiladas do tipo -CuOH no segundo ciclo de reoxidação (Ar- O_2) a partir das espécies auto reduzidas no primeiro ciclo (B-ciclo 1 (O_2 -Ar)) é necessário que espécies -OH permaneçam na amostra após o primeiro tratamento (O_2 -Ar). Contudo os espectros são de baixa intensidade para ambos ciclo -1 (B-ciclo 1 (O_2 -Ar)) e ciclo-2 (B-ciclo 2 (Ar-

O₂)). Após a sequência de tratamentos em CO₂, Ar, CO₂ a amostra foi resfriada, o CO₂ trocado por CH₄ e então aquecida a 400 °C. Na subtração dos espectros CO₂-CH₄ ambos a 400 °C resulta no espectro apresentado na Figura 3- C-ciclo 3 (CO₂-CH₄). Nesse espectro observa-se a banda principal com máximo a 30.000 cm⁻¹ e banda em torno de 42.000 cm⁻¹. Comparando se os espectros simulados por DFT na Figura 4(a), 4(b) e Figura 3- C-ciclo 3 podemos deduzir a presença de uma espécie principal com estrutura do tipo Z-{Cu₃O₃}-Z e em menor proporção com estrutura tipo Z-[CuOH...HOCu]-Z.

Após a sequência de tratamentos em O₂, Ar, O₂ a amostra em O₂ a 400 °C foi colocada em contato com CH₄ e então aquecido a 400 °C. Na subtração dos espectros O₂-CH₄ a 400 °C tem-se o espectro apresentado na Figura 3- D-ciclo 3 (O₂-CH₄). Nesse espectro observa-se uma banda em torno 42000 cm⁻¹ que pode ser decomposta em 40000 e 43000 cm⁻¹. Comparando-se os espectros da amostra tratada com O₂ e reduzida com CH₄ (Figura 3- D-ciclo 3 (O₂-CH₄)) com o espectro calculado da Figura 4 (a) verifica-se que as espécies ativas para oxidação do CH₄ coincidem com estrutura do tipo (Z-CuOH...HOCu-Z) (3,4). Indicando que a principal espécie ativa formada durante o tratamento da amostra CuO-Y com O₂ apresenta uma estrutura do tipo Z-CuOH...HOCu-Z. Conforme demonstrado pelos espectros na Figura 3B-ciclo 1 (O₂-Ar), o tratamento dessa espécie em Ar é estável e não auto reduz a 400 °C. Contudo essa espécie é reduzida pelo CH₄ para formação de CH₃OH.

Para um melhor entendimento das reestruturações das espécies ativas com do tipo Z-(Cu₃(μ-O)₃)-Z ou Z-CuOH...HOCu-Z quando tratadas em CO₂ ou O₂, as amostras CuO-Y contendo as respectivas estruturas foram sintetizadas e em seguidas reduzidas com CH₄ proporcionando assim a caracterização das espécies ativas por UV-Vis. Em seguida as amostras contendo essas estruturas foram submetidas a novos ciclos de reoxidação-reação alternando atmosfera na reoxidação CO₂ e O₂, seguida da reação com CH₄, como mostrado na Figura 5

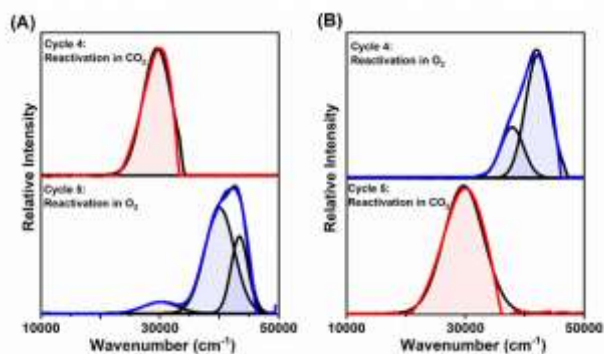


Figura 5 Espectros UV-Vis da amostra 7CuO-Y submetida a tratamentos em diferentes atmosferas na temperatura de 400 °C após a reativação em O₂ e CO₂ como descrito nos Ciclos 4 e Ciclos 5.

A partir dos espectros obtidos na Figura 5, foi observado que as espécies ativas Z-(Cu₃(μ-O)₃)-Z após a redução com CH₄, se reoxidada através do tratamento em CO₂ a 400 °C, a espécie Z-(Cu₃(μ-O)₃)-Z é regenerada conforme mostra o espectro característico da espécie Z-(Cu₃(μ-O)₃)-Z apresentado na Figura 5(A) Ciclo 4 reativação em CO₂. Interessante que a amostra contendo as espécies Z-(Cu₃(μ-O)₃)-Z, após a redução em CH₄ e reoxidada através do tratamento em O₂ a 400 °C a estrutura ativa Z-CuOH...HOCu-Z é formada conforme mostra o espectro característico apresentado na Figura 5(B) Ciclo 4 reativação em CO₂. Para ambas espécies ativas Z-(Cu₃(μ-O)₃)-Z e Z-CuOH...HOCu-Z, após suas reduções pelo CH₄, tem-se a formação espécies Z-Cu⁺ e metanol adsorvido. Para reoxidação das espécies Z-Cu⁺, no caso da reativação com O₂, a formação da espécies Z-CuOH...HOCu-Z apenas é possível com a presença de H₂O para que ocorra a formação da espécie Z-CuOH, a qual se estabiliza na forma da espécie ativa Z-CuOH...HOCu-Z. Assim, quando tratados com O₂ a 400 °C, tem-se a oxidação do metanol adsorvido com a formação de H₂O, a qual reoxida a espécie Z-Cu⁺ para formar -CuOH. Nossos resultados, em concordância com estudos anteriores (7,8), nas etapas de redução das espécies Z-(Cu₃(μ-O)₃)-Z pelo CH₄, tem-se a formação do metanol, e Z-Cu⁺, em presença de O₂ tem-se a oxidação do metanol adsorvido com a formação de H₂O, o qual oxida os sítios Z-Cu⁺ para formação de Cu-OH. Interessante, após a redução da espécie ativa Z-(Cu₃(μ-O)₃)-Z pelo CH₄, na reoxidação das espécies Z-Cu⁺ formadas com CO₂, não observamos a formação da espécies Z-Cu-OH, portanto, diferente que em O₂, no tratamento com CO₂ não ocorre a oxidação do metanol e sim a dessorção do CH₃OH.

Conclusões

O catalisador CuO-Y quando ativado em fluxo de CO₂ e em processo isotérmico (350°C) apresentou melhor rendimento para metanol (120 μmol MeOH/gcat e 0,12 mol de MeOH/mol de Cu). Por meio de DRS UV-vis *in situ* foi possível verificar a presença de duas espécies capazes de ativar o metano na Cu-FAU, [Cu₃(μ-O)₃]²⁺ e [Cu-OH. HO-Cu]²⁺ utilizando CO₂. Entretanto, com o uso de oxigênio somente a espécie [Cu-OH. HO-Cu]²⁺ é observada. Ambas as espécies do tipo [Cu₃(μ-O)₃]²⁺ e [Cu-OH. HO-Cu]²⁺, após o uso, quando reativadas com CO₂ se reestruturam nas espécies do tipo [Cu₃(μ-O)₃]²⁺. Enquanto que ambas estruturas quando são reativadas em O₂ formam a estrutura tipo [Cu-OH...HO-Cu]²⁺. As espécies [Cu₃(μ-O)₃]²⁺ reestruturadas em CO₂ apresentaram alto rendimento para metanol. Assim, o O₂ pode ser substituído por CO₂ na oxidação direta de metano a metanol no catalisador CuO-Y.



Agradecimentos

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro (Projeto Temático 2018012585).

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) pela bolsa concedida.

Referências

1. M. H. Groothaert; P.J. Smeets; B.F. Sels; P.A. Jacobs; R.A. Schoonheydt. *Journal of the American Chemical Society*. **2005**, 127, 1394–1395.
2. G. Brezicki; J. D. Kammert; T.B. Gunnoe; C. Paolucci; R.J. Davis, *ACS Catalysis*. **2019**, 9, 5308-5319.
3. J.P. Lange; V.L. Sushkevich; A.J. Knorpp; J.A. Van Bokhoven, *Industrial and Engineering Chemistry Research*. **2019**, 58, 8674–8680.
4. V.L. Sushkevich; J.A. Van Bokhoven, *ACS Catalysis*. **2019**, 9, 6293–6304.
5. J. Jiao; J. Kanellopoulos; J. Wang; W. Ray; S. Siddharth; H. Foerster; D. Freude; M. Hunger. *Physical Chemistry Chemical Physics*. **2005**, 7, 3221-3227.
6. K. Chen; Z. Gan; S. Horstmeier; J. White. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 6669-6680.
7. S. C. M. Mizuno *et al.* *Catal Today*. 2021, 381, 13–25.
8. T. C. P. Pereira *et al.* *Appl Catal B*. **2024**, 342.